

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/096705 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 31/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006048
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 27 日 (27.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-125844 2003 年 4 月 30 日 (30.04.2003) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社 (NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 蒔 丈史 (AZAMI,

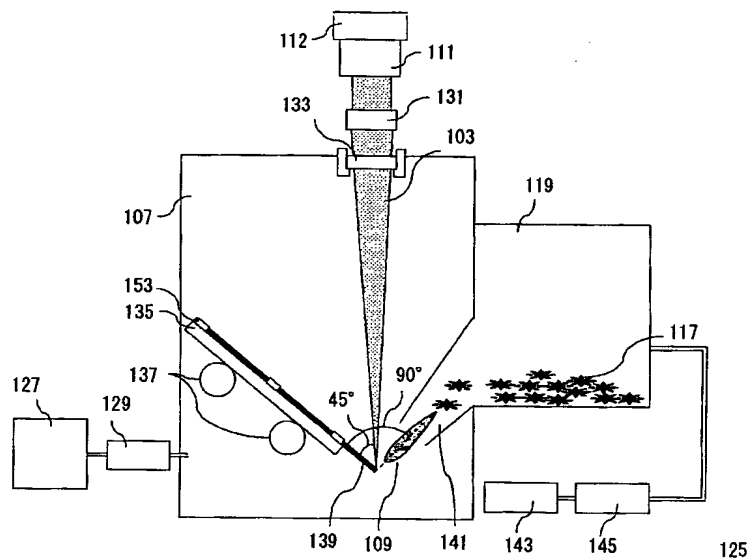
Takeshi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 吉武 務 (YOSHITAKE, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 久保 佳実 (KUBO, Yoshimi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 飯島 澄男 (IIJIMA, Sumio) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 糟屋 大介 (KASUYA, Daisuke) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 湯田 坂 雅子 (YUDASAKA, Masako) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1500021 東京都渋谷区恵比寿西2-17-16 代官山 TKビル 1 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NANOCARBON PRODUCING DEVICE AND NANOCARBON PRODUCING METHOD

(54) 発明の名称: ナノカーボン製造装置およびナノカーボンの製造方法



(57) Abstract: The surface of a graphite target (139) to be irradiated with laser light (103) is made flat. The graphite target (139) is held in a target holding section (153) on a target supply plate (135). A plate holding section (137) translates the target supply plate (139). A transfer tube (141) communicating with a nanocarbon recovering chamber (119) is installed in the direction of generation of a bloom (109), so that a nanocarbon nanohorn assembly (117) produced is recovered in the nanocarbon recovering chamber (119).

(57) 要約: レーザー光 (103) が照射されるグラファイトターゲット (139) の表面を平面とする。グラファイトターゲット (139) をターゲット供給プレート (135) 上のターゲット保持部 (153) に保持する。プレート保持部 (137) は、ターゲット供給プレート (135) を並進移動させ、レーザー

[続葉有]



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

光 (103) の照射位置とグラフィットターゲット (139) の表面との相対的な位置を移動させる。ブルーム (109) の発生方向に、ナノカーボン回収チャンバ (119) と連通する搬送管 (141) を設け、生成したカーボンナノホーン集合体 (117) をナノカーボン回収チャンバ (119) 中に回収する。

## 明 細 書

## ナノカーボン製造装置およびナノカーボンの製造方法

## 5 技術分野

本発明は、ナノカーボン製造装置およびナノカーボンの製造方法に関する。

## 背景技術

近年、ナノカーボンの工学的応用が盛んに検討されている。ナノカーボンとは、カーボンナノチューブやカーボンナノホーン等に代表される、ナノスケールの微細構造を有する炭素物質のことをいう。このうち、カーボンナノホーンは、グラファイトのシートが円筒状に丸まったカーボンナノチューブの一端が円錐形状となった管状体の構造を有しており、その特異な性質から、様々な技術分野への応用が期待されている。カーボンナノホーンは、通常、  
10 各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって、チューブを中心にし円錐部が角（ホーン）のように表面に突き出る形態で集合している。

カーボンナノホーン集合体は、不活性ガス雰囲気中で原料の炭素物質（以下「グラファイトターゲット」とも呼ぶ。）に対してレーザー光を照射するレーザー蒸発法によって製造されることが報告されている（非特許文献1）。  
20 非特許文献1には、円柱状のグラファイトターゲットを軸に沿って回転させ、また、レーザー光をその側面に垂直に照射することが記載されている。

非特許文献1 S. Iijima、他6名、Chemical Physics Letters、ELSEVIER、1999年、第309号、p. 165-170

25

## 発明の開示

ところが、円柱状のグラファイトターゲットの側面に沿ってレーザー光を照射する場合、レーザー光の照射位置のずれが生じることがあった。また、

一度レーザー光を照射されたグラファイトターゲットの表面は粗面化されるため、粗面化された部位に再度レーザー光を照射すると、グラファイトターゲットの側面における光照射面積が変化しやすかった。

- このため、グラファイトターゲットの側面に照射される光のパワー密度に  
5 ばらつきが生じ、カーボンナノホーン集合体の収率が低下することがあった。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、カーボンナノホーン集合体を安定的に大量生産する技術を提供することにある。また、本発明の別の目的は、ナノカーボンを安定的に大量生産する技術を提供することにある。

- 10 本発明によれば、シート状または棒状のグラファイトターゲットを保持するターゲット保持手段と、前記グラファイトターゲットの表面に光を照射する光源と、前記ターゲット保持手段に保持された前記グラファイトターゲットと前記光源のうち一方を他方に対して相対的に移動させ、前記グラファイトターゲットの表面における前記光の照射位置を移動させる移動手段と、前  
15 記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気を回収し、ナノカーボンを得る回収手段と、を備えることを特徴とするナノカーボン製造装置が提供される。

- 本発明に係るナノカーボン製造装置は、シート状または棒状のグラファイトターゲットを保持するターゲット保持手段を備える。また、グラファイト  
20 ターゲットと光源のうち一方を他方に対して相対的に移動させる移動手段を有する。このため、これらの相対位置を移動させながらグラファイトターゲットの表面に光を照射することができる。

- また、従来用いられている円柱状のグラファイトターゲットを回転させながら、その表面に光を照射する場合、曲面に光を照射するため、照射位置の  
25 ずれによる照射角度の変化の影響が大きく、パワー密度にぶれが生じやすい。これに対し、本発明ではシート状または棒状のグラファイトターゲットの表面に光を照射するため、照射位置がずれた際にもグラファイトターゲット表面における光の照射角度が変化しにくい。このため、光が照射される表面に

おけるパワー密度の制御が容易となり、パワー密度のぶれを抑制することができる。よって、ナノカーボンの品質を安定化することができる。また、ナノカーボンの収率を向上させることができる。したがって、ナノカーボンを安定的に大量生産することが可能となる。

- 5      なお、本明細書において、以下「パワー密度」とは、グラファイトターゲット表面に実際に照射される光のパワー密度、すなわちグラファイトターゲット表面の光照射部位におけるパワー密度を指すものとする。また、本発明において、グラファイトターゲットの表面を平面とすることができる。こうすれば、光の照射位置のずれによるパワー密度の変化をより一層確実に抑制
- 10     することができる。

本発明によれば、シート状または棒状のグラファイトターゲットの表面に、光の照射位置を移動させながら光照射し、前記グラファイトターゲットから炭素蒸気を蒸発させる工程と、前記炭素蒸気を回収し、ナノカーボンを得る工程と、を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法が提供される。

- 15     本発明に係るナノカーボンの製造方法においては、シート状または棒状のグラファイトターゲット表面に光照射するため、光照射部位のずれによるパワー密度のぶれを抑制することができる。よって、ナノカーボンの品質を安定化することができる。また、ナノカーボンの収率を向上させることができる。したがって、ナノカーボンを安定的に大量生産することが可能となる。

- 20     本発明のナノカーボン製造装置において、前記移動手段は、前記グラファイトターゲットの表面の前記照射位置における前記光の照射角度を略一定にしながら前記光の照射位置を移動させるように構成されてもよい。

- また、本発明のナノカーボンの製造方法において、前記グラファイトターゲットの表面への前記光の照射角度が略一定となるように前記光を照射する工程を含んでもよい。
- 25

こうすることにより、光の照射位置にグラファイトターゲットを連続的に供給しながら、一定の照射角度でグラファイトターゲットの表面に光を照射することができる。よって、グラファイトターゲットの表面に照射される光

のパワー密度のぶれをさらに確実に抑制することができる。このため、ナノカーボンを安定的に大量生産することができる。

本発明のナノカーボン製造装置において、前記移動手段は、前記光が照射された箇所の前記グラファイトターゲットを消失させながら、前記光の照射  
5 位置を移動させるように構成されてもよい。

また、本発明のナノカーボンの製造方法において、前記光が照射された箇所の前記グラファイトターゲットを消失させながら、前記グラファイトターゲットの表面における前記光の照射位置を移動させてもよい。

本発明においては、光照射位置にグラファイトターゲットを移動させながら  
10 光照射を行い、グラファイトターゲットが光照射された箇所から消失させる。ここで、グラファイトターゲットを消失させるというのは、グラファイトターゲットの表面から所定の深さの領域のみを蒸発除去させるのではなく、照射された領域が深さ方向にすべて除去され、光の再照射を不要とすることをいう。

15 この構成によれば、グラファイトターゲットの供給と消費とを連動させて効率よくグラファイトターゲットを使用することができる。また、グラファイトターゲット表面において、一度光が照射された箇所に再度の光照射されることなくグラファイトターゲットを消失させることができるため、一度の光照射によりグラファイトターゲットを使い切ることができる。一度光が照  
20 射された箇所では表面に凹凸が生じるため、再度光照射する際にパワー密度のぶれが生じやすいが、このようにすれば、グラファイトターゲット表面に照射される光のパワー密度のぶれをさらに確実に抑制することができる。このため、ナノカーボンの品質を安定化することができる。また、ナノカーボンの収率をさらに向上させることができる。

25 本発明のナノカーボン製造装置において、前記グラファイトターゲットの表面に照射される前記光のパワー密度が略一定となるように前記移動手段または前記光源の動作を制御する制御部をさらに有してもよい。こうすることにより、グラファイトターゲットの表面に照射される光のパワー密度をよ

り一層確実に制御することが可能となる。このため、安定した品質のナノカーボンを高収率で製造可能な構成とすることができる。

本発明のナノカーボン製造装置において、前記移動手段は前記ターゲット保持手段に保持された前記グラファイトターゲットを並進移動させる構成とすることができる。グラファイトターゲットを並進移動させる構成とすることにより、グラファイトターゲットを回転させる回転機構を設ける必要がなく、装置構成を簡素化することができる。また、棒状またはシート状のグラファイトターゲットを並進移動させることにより、グラファイトターゲットの表面に照射する光のパワー密度のぶれの抑制が容易となる。このため、  
5 ナノカーボンの品質をさらに安定化することができる。また、ナノカーボンの収率を向上させることができる。

本発明のナノカーボン製造装置において、一対のローラー間に無端ベルト状の前記グラファイトターゲットを架設し、前記移動手段が前記ローラーを回転させることにより前記グラファイトターゲットを駆動するよう構成されてもよい。こうすることにより、光の照射位置にグラファイトターゲットを効率よく送出することができる。また、このときに照射される光のパワー密度の制御も容易となる。また、無端ベルト状のグラファイトターゲットを一対のローラー間に架設する構成とすることにより、装置を小型化することができる。なお、本発明において、「一対のローラー」に含まれるローラー  
15 の数は、二でもよいし、三以上であってもよい。

本発明のナノカーボン製造装置において、前記グラファイトターゲットは回転体に巻回されたシート状のグラファイトターゲットであって、前記移動手段は、前記回転体を回転駆動するとともに前記回転体から解放された前記グラファイトターゲットを前記光の照射位置の方向に押し出すように構成されてもよい。グラファイトターゲットが回転体に巻回された構成とすることにより、装置をさらに小型化することができる。また、グラファイトターゲットにおいて、回転体から解放され、巻回が解かれて広がった部分を光の照射位置の方向に押し出すことにより、シート状のグラファイトターゲット  
25

を光の照射位置に連続的に供給することができる。また、一度の製造に用いるグラファイトターゲットの量を増加させることができるため、より大量生産に適した構成とすることができる。

本発明のナノカーボン製造装置において、前記ナノカーボンがカーボンナノホーン集合体であってもよい。

また、本発明のナノカーボンの製造方法において、ナノカーボンを回収する前記工程は、カーボンナノホーン集合体を回収する工程を含むことができる。

こうすることにより、カーボンナノホーン集合体の大量生産を効率よく行うことができる。本発明において、カーボンナノホーン集合体を構成するカーボンナノホーンは、単層カーボンナノホーンとすることもできるし、多層カーボンナノホーンとすることもできる。

また、ナノカーボンとしてカーボンナノチューブを回収することもできる。

本発明のナノカーボンの製造方法において、光照射する前記工程は、レーザー光を照射する工程を含むことができる。こうすることにより、光の波長および方向を一定とすることができるため、グラファイトターゲット表面への光照射条件を、精度良く制御することができる。したがって、所望のナノカーボンを選択的に製造することが可能となる。

以上説明したように本発明によれば、ナノカーボンを安定的に大量生産することができる。また本発明によれば、カーボンナノホーン集合体を安定的に大量生産することができる。

#### 図面の簡単な説明

上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

図1は、実施の形態に係るナノカーボンの製造装置の構成を示す側面図である。



図 2 は、実施の形態に係るナノカーボンの製造装置の構成を示す図である。

図 3 は、実施の形態に係るナノカーボンの製造装置の構成を示す側面図である。

図 4 は、実施の形態に係るナノカーボンの製造装置の構成を示す側面図である。

図 5 は、実施の形態に係るナノカーボンの製造装置の構成を示す側面図である。

図 6 は、実施の形態に係るナノカーボンの製造装置に適用可能なグラファイトターゲットの形状を例示する図である。

図 7 は、実施の形態に係るナノカーボンの製造装置に適用可能なグラファイトターゲットの形状を例示する図である。

図 8 は、実施の形態に係るナノカーボンの製造装置におけるプロセス管理の方法を説明するための図である。

図 9 は、実施の形態に係るナノカーボンの製造方法を説明するための図である。

図 10 は、レーザー光の照射角を説明するための図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、ナノカーボンがカーボンナノホーン集合体である場合を例に、本発明に係るナノカーボン製造装置および製造方法の好ましい実施の形態について説明する。

##### (第一の実施形態)

図 1 は、ナノカーボン製造装置の構成の一例を示す側面図である。なお、本明細書において、図 1 および他の製造装置の説明に用いる図は概略図であり、各構成部材の大きさは実際の寸法比に必ずしも対応していない。

図 1 のナノカーボン製造装置 125 は、製造チャンバ 107 およびナノカーボン回収チャンバ 119 の二つのチャンバを備える。製造チャンバ 107 には、不活性ガス供給部 127 が流量計 129 を介して接続されている。ま

た、光源保持部 1 1 2 に保持されたレーザー光源 1 1 1 から出射するレーザー光 1 0 3 が、Z n S e 平凸レンズ 1 3 1 および Z n S e ウインドウ 1 3 3 を透過して、製造チャンバ 1 0 7 内に設置されたグラファイトターゲット 1 3 9 の表面に照射される。

- 5      グラファイトターゲット 1 3 9 は、レーザー光 1 0 3 の照射のターゲットとなる固体炭素単体物質である。グラファイトターゲット 1 3 9 はターゲット供給プレート 1 3 5 上のターゲット保持部 1 5 3 に保持されている。プレート保持部 1 3 7 は、ターゲット供給プレート 1 3 5 を水平方向に並進移動させる。このため、ターゲット供給プレート 1 3 5 が移動すると、その上に  
10    設置されたグラファイトターゲット 1 3 9 が移動し、レーザー光 1 0 3 の照射位置とグラファイトターゲット 1 3 9 の表面との相対的な位置が移動する構成となっている。

- 図 2 ( a ) および図 2 ( b ) は、ターゲット供給プレート 1 3 5 およびプレート保持部 1 3 7 の構成をさらに詳細に説明する図である。図 2 ( a ) は  
15    上面図、図 2 ( b ) は、図 2 ( a ) の A - A ' 方向の断面図である。

- ターゲット供給プレート 1 3 5 の底面およびプレート保持部 1 3 7 の表面にはネジ山が形成されており、ラックピニオン方式でターゲット供給プレート 1 3 5 が図 2 ( b ) 中の左右方向に移動できるように構成されている。また、ターゲット供給プレート 1 3 5 の溝部 1 5 5 にターゲット保持部 1 5  
20    3 の凸部 1 5 7 がスライド可能に掛合されているため、ターゲット保持部 1 5 3 およびターゲット保持部 1 5 3 に保持されたグラファイトターゲット 1 3 9 が図 2 ( a ) 中の上下方向に移動できるように構成されている。

- このような構成とすることにより、シート状のグラファイトターゲット 1 3 9 を  $p_1 - q_1$  方向および  $p_1 - p_n$  方向に移動させることができる。このため、グラファイトターゲット 1 3 9 を面内で二次元的に移動させることができる。このため、レーザー光源 1 1 1 から出射するレーザー光 1 0 3 の照射  
25    位置に供給することができる。

また、本実施形態においては、グラファイトターゲット 1 3 9 の表面への

照射光のパワー密度が略一定となるように、グラファイトターゲット 139 におけるレーザー光 103 の照射位置を移動させる。たとえば、レーザー光 103 の照射角度または照射光強度などを調節する。たとえば、グラファイトターゲット 139 の表面が平面である場合、レーザー光 103 の照射角度が一定となるようにレーザー光源 111 を設置し、一定の強度でレーザー光 103 を照射しながら、グラファイトターゲット 139 を並進移動させることができる。

図 1 に戻り、搬送管 141 は、ナノカーボン回収チャンバ 119 に連通している。また、搬送管 141 は、グラファイトターゲット 139 の表面にレーザー光源 111 からレーザー光 103 が照射される際の、プルーム 109 の発生方向に設けられている。図 1 では、グラファイトターゲット 139 の表面と  $45^\circ$  の角をなすレーザー光 103 が照射されるため、プルーム 109 はグラファイトターゲット 139 の表面に対し垂直な方向に発生する。そして、搬送管 141 はグラファイトターゲット 139 の表面に垂直方向にその長さ方向を配置した構成となっている。こうすれば、蒸発した炭素蒸気が冷却されて生成したカーボンナノホーン集合体 117 を搬送管 141 からナノカーボン回収チャンバ 119 に誘導し、確実にナノカーボン回収チャンバ 119 に回収される。

グラファイトターゲット 139 として用いる固体炭素単体物質の形状に特に制限はないが、たとえばシート状または棒状とすることができる。グラファイトターゲット 139 の形状をシート状または棒状とし、グラファイトターゲット 139 の表面に照射するレーザー光 103 の照射角および強度を一定とすることにより、表面におけるパワー密度のぶれが抑制され、カーボンナノホーン集合体 117 を安定的に製造することが可能となる。また、レーザー光 103 の照射角を一定に保ちながら、棒状のグラファイトターゲット 139 をその長さ方向にスライドさせた場合にも、グラファイトターゲット 139 の長さ方向にレーザー光 103 を一定のパワー密度で照射することができる。

このときの照射角は $30^{\circ}$ 以上 $60^{\circ}$ 以下とすることが好ましい。なお、本実施形態において照射角とは、レーザー光103の照射位置におけるグラファイトターゲット139の表面に対する垂線とレーザー光103とのなす角のことである。図10は、この照射角を説明するための図である。図10(a)は、グラファイトターゲット139の表面が平面である場合のグラファイトターゲット139の断面図であり、図10(b)はグラファイトターゲット139の表面が曲面である場合のグラファイトターゲット139の断面図である。

この照射角を $30^{\circ}$ 以上とすることにより、照射するレーザー光103の反射、すなわち戻り光の発生を防止することができる。また、発生するプラズマ109がZnSeウインドウ133を通じてZnSe平凸レンズ131へ直撃することが抑制される。このため、ZnSe平凸レンズ131を保護することができる。また、カーボンナノホーン集合体117のZnSeウインドウ133への付着を抑制することができる。

また、照射角を $60^{\circ}$ 以下とすることにより、アモルファスカーボンの生成を抑制し、生成物中のカーボンナノホーン集合体117の割合、すなわちカーボンナノホーン集合体117の収率を向上させることができる。

また、照射角は、図1に示したように $45^{\circ}$ とすることが特に好ましい。 $45^{\circ}$ で照射することにより、生成物中のカーボンナノホーン集合体117の割合をより一層高め、収率を向上させることができる。

以上のように、図1のナノカーボン製造装置においては、グラファイトターゲット139の表面におけるレーザー光103の照射位置を連続的に変化させることができるため、カーボンナノホーン集合体117を連続的に製造することが可能である。また、グラファイトターゲット139表面に照射されるレーザー光103のパワー密度を一定に保つことが容易であるため、カーボンナノホーン集合体を高収率で安定的に製造することができる。

次に、図1の製造装置を用いたカーボンナノホーン集合体117の製造方法について具体的に説明する。

グラファイトターゲット139として、高純度グラファイト、たとえばシート状または棒状の、焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。

また、レーザー光103として、たとえば、高出力CO<sub>2</sub>ガスレーザー光などのレーザー光を用いる。

5 レーザー光103のグラファイトターゲット139への照射は、Ar、He等の希ガスをはじめとする反応不活性ガス雰囲気、たとえば10<sup>3</sup>Pa以上10<sup>5</sup>Pa以下の雰囲気中で行う。また、圧力計145が接続された真空ポンプ143により、製造チャンバ107内を予めたたとえば10<sup>-2</sup>Pa以下に減圧排気した後、不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。

10 また、グラファイトターゲット139の表面におけるレーザー光103のパワー密度がほぼ一定、たとえば20±10kW/cm<sup>2</sup>となるようにレーザー光103の出力、スポット径、および照射角を調節することが好ましい。

レーザー光103の出力はたとえば1kW以上50kW以下、さらに具体的には、たとえば3kW以上5kW以下とする。また、レーザー光103の  
15 パルス幅はたとえば0.02秒以上、好ましくは0.5秒以上、さらに好ましくは0.75秒以上とする。こうすることにより、グラファイトロッド101の表面に照射されるレーザー光103の累積エネルギーを充分確保することができる。このため、カーボンナノホーン集合体117を効率よく製造することができる。また、レーザー光103のパルス幅はたとえば1.5  
20 秒以下とし、好ましくは1.25秒以下とする。こうすることにより、グラファイトロッド101の表面が過剰に加熱されることにより表面のエネルギー密度が変動し、カーボンナノホーン集合体の収率が低下するのを抑制することができる。レーザー光103のパルス幅は、0.75秒以上1秒以下とすることがさらに好ましい。こうすれば、カーボンナノホーン集合体11  
25 7の生成率および収率をともに向上させることができる。

また、レーザー光103照射における休止幅は、たとえば0.1秒以上とすることができ、0.25秒以上とすることが好ましい。こうすることにより、グラファイトロッド101表面の過加熱をより一層確実に抑制すること

ができる。

また、レーザー光 103 の好ましい照射角度は、図 1 を用いて前述したように、 $30^{\circ}$  以上  $60^{\circ}$  以下とすることができ、 $45^{\circ}$  とすることが好ましい。グラファイトターゲット 139 の表面における照射されるレーザー光 103 のスポット径は、たとえば  $0.5\text{ mm}$  以上  $5\text{ mm}$  以下とすることができる。

また、グラファイトターゲット 139 の表面にレーザー光 103 を照射しながら、グラファイトターゲット 139 を並進移動させる。このとき、レーザー光 103 のスポットを、たとえば  $0.01\text{ mm/sec}$  以上  $100\text{ mm/sec}$  以下の速度で移動させるようにグラファイトターゲット 139 を移動させることが好ましい。具体的には、グラファイトターゲット 139 の移動速度を、たとえば  $2.5\text{ mm/sec}$  以上  $50\text{ mm/sec}$  以下とする。 $50\text{ mm/sec}$  以下とすることにより、グラファイトターゲット 139 の表面に確実にレーザー光 103 を照射することができる。また、 $2.5\text{ mm/sec}$  以上とすることにより、効率よくカーボンナノホーン集合体 117 を製造することができる。

ナノカーボン製造装置 125 を用いて製造されたすす状物質は、カーボンナノホーン集合体 117 を主として含み、たとえば、カーボンナノホーン集合体 117 が  $90\text{ wt}\%$  以上含まれる物質として回収される。このように、ナノカーボン製造装置 125 を用いることにより、カーボンナノホーン集合体 117 を高い収率で得ることができる。また、得られるカーボンナノホーン集合体 117 の品質を安定化することができる。

また、ナノカーボン製造装置 125 では、グラファイトターゲット 139 の位置を平面方向に移動させることが可能であるため、レーザー光 103 照射によりグラファイトターゲット 139 を使い切ることが可能である。また、グラファイトターゲット 139 の屑を回収するためのチャンバ等を特に設ける必要がなく、構成を簡素化し、また小型化することができる。

なお、カーボンナノホーン集合体 117 を構成するカーボンナノホーンの

形状、径の大きさ、長さ、先端部の形状、炭素分子やカーボンナノホーン間の間隔等は、レーザー光 103 の照射条件などによって様々に制御することが可能である。

(第二の実施形態)

- 5      本実施形態は、ナノカーボン製造装置の別の構成に関する。本実施形態において、第一の実施形態に記載のナノカーボン製造装置 125 と同様の構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

図 3 は、本実施形態に係るナノカーボン製造装置の構成を示す側面図である。図 3 のナノカーボン製造装置 149 は、グラファイトターゲット 139  
10      の送り出しをベルトコンベア方式によって行う構成である。

ナノカーボン製造装置 149 では、円柱形のローラー 161 の側面に、ターゲット保持プレート 159 を介してグラファイトターゲット 139 の環状のシートが装着されている。ローラー 161 を所定の方向に回転させることにより、グラファイトターゲット 139 表面におけるレーザー光 103 の  
15      照射位置が移動する。

レーザー光 103 の照射は、グラファイトターゲット 139 のうち、ターゲット保持プレート 159 に支持されている部分に行うことが好ましい。照射光のパワー密度を一定とするためには、照射部位の表面が平坦であることが好ましいのに対し、ターゲット保持プレート 159 に支持されていない角部では、ターゲット保持プレート 159 に支持されている部分よりグラファイトターゲット 139 の表面の曲率が大きいためである。  
20     

本実施形態では、ローラー 161 の側面に無端ベルト状のグラファイトターゲット 139 を装着し、一對のローラー 161 間に無端ベルト状のグラファイトターゲット 139 が架設された構成となっている。このため、第一の実施形態に比べて一度に処理するグラファイトターゲット 139 の量を大きくすることができる。また、ローラー 161 を回転させることによりグラファイトターゲット 139 を駆動するように構成されている。このため、簡素な構成でレーザー光 103 の照射位置に平滑なグラファイトターゲット  
25

1 3 9の表面を安定的に連続供給することができる。よって、より一層大量生産に適した構成となっている。

5      なお、本実施形態においても、第一の実施形態で図2を用いて説明した構成と同様に、ターゲット保持プレート1 5 9に溝部（図3では不図示）を形成し、これにターゲット保持部（図3では不図示）の凸部（図3では不図示）を掛合させることにより、グラファイトターゲット1 3 9を図3中の紙面に垂直な方向にも移動させることが可能である。

（第三の実施形態）

10      本実施形態は、ナノカーボン製造装置の別の構成に関する。本実施形態においても、第一または第二の実施形態に記載のナノカーボン製造装置1 2 5またはナノカーボン製造装置1 4 9と同様の構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

15      図4は、本実施形態に係るナノカーボン製造装置の構成を示す側面図である。図4のナノカーボン製造装置1 5 1は、図1のナノカーボン製造装置1 2 5と基本的な構成は同じであるが、回転自在のターゲット支持柱1 7 9にグラファイトターゲット1 3 9が巻回されている点が異なる。シート状または棒状のグラファイトターゲット1 3 9は、ターゲット支持柱1 7 9にロー  
20      ルとして巻回されている。そして、ターゲット支持柱1 7 9への巻回から開放されたグラファイトターゲット1 3 9の端部の領域がターゲット供給プレート1 3 5上に載置され、光の照射方向に誘導される。グラファイトターゲット1 3 9をレーザー光1 0 3の照射方向に順次送り出すことにより、連続的にグラファイトターゲットを光の照射位置に供給し、カーボンナノホ  
25      ーン集合体1 1 7を得る構成となっている。

30      グラファイトターゲット1 3 9の一端がターゲット供給プレート1 3 5上に設置されている。ターゲット支持柱1 7 9がその中心軸を軸として回転し、またターゲット供給プレート1 3 5がプレート保持部1 3 7上を並進移動することにより、グラファイトターゲット1 3 9がレーザー光1 0 3の照射位置に供給される。



図4のナノカーボン製造装置においても、第一の実施形態で図2を用いて説明した構成と同様に、ターゲット供給プレート135に溝部（図4では不図示）を形成し、これにターゲット保持部（図4では不図示）の凸部（図4では不図示）を掛合させることにより、グラファイトターゲット139を図4中の紙面に垂直な方向にも移動させることが可能である。

また、図5はグラファイトターゲット139のロールを送り出す構成が異なる装置の構成を示す側面図である。図5のナノカーボン製造装置163は、グラファイトターゲット139をその両面から保持する二対のローラー165を有する。ターゲット支持柱179およびローラー165が回転することにより、グラファイトターゲット139がレーザー光103の照射方向に送り出される。

図4または図5に示したように、ロール状のグラファイトターゲット139を送り出す構成とすれば、より一層大量のグラファイトターゲット139を一度に処理することが可能となる。よって、カーボンナノホーン集合体117の大量生産にさらに有効である。

なお、グラファイトターゲット139は、Cu板等の基板上に形成されていることが好ましい。こうすることにより、ロール状のグラファイトターゲット139を送り出す際に、グラファイトターゲット139に生じるひび割れまたは破損を抑制することが可能である。この場合、グラファイトターゲット139を蒸発させた後の基板を巻きとるための巻き取り部を製造チャンバ107内に設けてもよい。

#### （第四の実施形態）

以上説明した第一～第三の実施形態において、レーザー光103が複数回、たとえば二回照射された際に照射部分のグラファイトターゲット139を使い切るように、グラファイトターゲット139の厚さを調節してもよい。以下、図1のナノカーボン製造装置125にシート状のグラファイトターゲット139を適用してカーボンナノホーン集合体117を作製する方法を例に説明する。

たとえば、グラファイトターゲット 139 の表面に照射されるレーザー光 103 のパワー密度が約  $20 \text{ kW/cm}^2$  である場合、一回レーザー光 103 が照射されることにより蒸発するグラファイトターゲット 139 の厚さは、表面から 3 mm 程度である。そこで、この場合、グラファイトターゲット 139 の厚さを 6 mm 程度とする。

そして、図 2 (a) において、レーザー光 103 の照射位置をグラファイトターゲット 139 上の  $p_1$  から  $q_1$  に向かって移動させ、 $q_1$  まで照射されたらグラファイトターゲット 139 を逆方向に  $p_1$  まで移動させる。このように一往復させると、 $p_1 - q_1$  間のグラファイトターゲット 139 がすべて蒸発し、消失する。次いで、レーザー光 103 の照射位置を図中の下方向に  $p_1$  から  $p_2$  まで移動させ、同様に  $p_2 - q_2$  間を一往復させる。この往復照射を  $p_n - q_n$  間まで繰り返すことにより、グラファイトターゲット 139 を使い切ることができる。

グラファイトターゲット 139 の表面へのレーザー光 103 の照射回数が増すほど、照射された表面が粗面化し、パワー密度のぶれが大きくなる場合があるが、グラファイトターゲット 139 の厚さをこのようにすればパワー密度のぶれを抑制することができる。このため、カーボンナノホーン集合体 117 の収率を向上させることができる。

なお、グラファイトターゲット 139 の厚さの調整は、レーザー光 103 が二回照射された際に消失するような場合に限られず、たとえば三回のレーザー光 103 照射により消失するようにしてもよい。この場合、図 2 (a) において、1.5 往復ごとに図 2 (a) 中の上下方向にグラファイトターゲット 139 を移動させればよい。

また、本実施形態において、レーザー光 103 のパルス幅および休止幅ならびにグラファイトターゲット 139 の移動速度を調節し、グラファイトターゲット 139 が消失したときにはレーザー光 103 の照射が行われない条件でカーボンナノホーン集合体 117 の製造を行ってもよい。こうすれば、グラファイトターゲット 139 の消失によりレーザー光 103 がグラファ

イトターゲット 139 以外の部材に照射されることを抑制できる。このため、カーボンナノホーン集合体 117 を高い収率でさらに安定的に製造することができる。

また、本実施形態において、レーザー光 103 の照射部位において、たとえば図 1 または図 5 に示したナノカーボン製造装置のように、グラファイトターゲット 139 の下部にターゲット供給プレート 135 が設けられていない構成としてもよい。また、たとえば、図 3 または図 4 に示した構成においても、レーザー光 103 の照射位置においては、グラファイトターゲット 139 の下部にターゲット供給プレート 135 が設けられていない構成とすることができる。こうすれば、グラファイトターゲット 139 がちょうど消失したときに、レーザー光 103 がターゲット供給プレート 135 等に直接照射されないようにすることができる。

また、グラファイトターゲット 139 がちょうど消失したときに、レーザー光 103 が照射される領域に、緩衝用のグラファイトターゲットを配設してもよい。こうすれば、製造チャンバ 107 の壁面等にレーザー光が直接照射されることによる製造チャンバ 107 の劣化をさらに確実に抑制することができる。

また、グラファイトターゲット 139 がレーザー光 103 照射により励起されない材料のシート上に形成されていてもよい。こうすれば、グラファイトターゲット 139 がちょうど消失したときに、レーザー光 103 がターゲット供給プレート 135 等に直接照射されることによるカーボンナノホーン集合体 117 の収率の低下を抑制することができる。

#### (第五の実施形態)

第四の実施形態において、レーザー光 103 が一回照射された際に照射部分のグラファイトターゲット 139 を使い切るように、グラファイトターゲット 139 の厚さを調節してもよい。

こうすることにより、一度レーザー光 103 が照射された位置に再度レーザー光 103 を照射する必要がなくなるため、レーザー光 103 の照射面が

常に平滑に保たれる。このため、グラファイトターゲット 139 の表面に照射されるレーザー光 103 のパワー密度のぶれをさらに抑制することができる。よって、カーボンナノホーン集合体 117 の製造安定性をさらに向上させることが可能となる。

- 5      グラファイトターゲット 139 をシート状とする場合、たとえば、図 6 (a) または図 6 (b) のような表面を有する形状とすることができる。

図 6 (a) は平板であり、レーザー光 103 のパワー密度を一定にすることが容易であるため好ましい。

- 10      また、図 6 (b) では、グラファイトターゲット 139 の表面に所定のピッチで規則的な繰り返し構造が形成されている。このような形状の場合にも、レーザー光 103 をたとえば  $p_1 - q_1$  方向に移動させたときに、照射位置におけるパワー密度のぶれを抑制することができる。

- 15      また、グラファイトターゲット 139 の形状を図 6 (b) に示した形状とする場合、繰り返し構造の幅  $w$  をレーザー光 103 のスポット径に略等しくすることが好ましい。こうすることにより、グラファイトターゲット 139 における光照射部位を  $p_1 - q_1$  方向に移動させ、次いで  $p_2 - q_2$  方向に移動させ、・・・、と照射位置を  $p_1 - p_5$  方向に順次移動させてレーザー光 103 を照射したときに、グラファイトターゲット 139 の表面に照射されるレーザー光 103 のパワー密度を一定とすることができる。このため、一枚の  
20      グラファイトターゲット 139 に照射されるレーザー光 103 のパワー密度のぶれを抑制し、所望の性質のカーボンナノホーン集合体 117 を高い収率で安定的に得ることができる。

- 25      なお、グラファイトターゲットの表面形状は、所定の繰り返し構造の幅  $w$  (ピッチ) を有する繰り返し構造であればよく、図 6 (b) に示した構成に特に限定されず、適宜選択することができる。

また、図 6 (a) および図 6 (b) において、グラファイトターゲット 139 の厚さ  $h$  は、前述のように一度のレーザー光 103 の照射ですべて蒸発する程度の厚さとする。たとえば、グラファイトターゲット 139 の表面に

照射されるレーザー光 103 のパワー密度が約  $20 \text{ kW/cm}^2$  である場合、一回レーザー光 103 が照射されることにより蒸発するグラファイトターゲット 139 の厚さは、表面から 3 mm 程度であるため、厚さ  $h$  を 3 mm 程度とすることができる。

- 5      なお、本実施形態および第四の実施形態において、グラファイトターゲット 139 の幅がレーザー光 103 のスポット径と略等しい棒状としてもよい。こうすれば、グラファイトターゲット 139 の移動方向を図 2 (a) の A-A' 方向のみとすることができる。このため、ターゲット供給プレート 135 とターゲット保持部 153 との間に溝部 155 と凸部 157 との組み合わせによる可動機構を形成する必要がなく、装置構成をより簡素化することが可能となる。

- 15      図 7 は、棒状のグラファイトターゲット 139 の形状の一例を示す図である。図 7 (a) は四角柱、図 7 (b) は円柱のグラファイトターゲット 139 である。グラファイトターゲット 139 の形状は、これらに限定されないが、一定の断面形状を有していることが好ましい。断面形状を一定とすることにより、グラファイトターゲット 139 の表面に照射されるレーザー光 103 のパワー密度のぶれを抑制することができる。

- 20      また、グラファイトターゲット 139 の最大幅  $w$  を、レーザー光 103 のスポット径以下とすることが好ましい。こうすることにより、グラファイトターゲット 139 の長さ方向にのみ移動させればよく、製造プロセスを簡素化することができる。また、グラファイトターゲット 139 の厚さ  $h$  は、レーザー光 103 のスポット径以下とすることが好ましい。こうすることにより、一度のレーザー光 103 の照射で確実に照射位置のグラファイトターゲットを消失させることができる。

- 25      また、 $w$  および  $h$  の大きさを、ともにレーザー光 103 のスポット径以下とすることにより、棒状のグラファイトターゲット 139 の長さ方向に沿って表面にレーザー光 103 を照射することにより、一度の照射でグラファイトターゲット 139 を使い切ることができる。

また、本実施形態は、第四の実施形態同様、図3および図4に示したナノカーボン製造装置にも適用可能である。

(第六の実施形態)

5 以上に述べた実施形態におけるプロセス管理は、たとえば以下のようにすることができる。図8は、上述のナノカーボン製造装置におけるプロセス管理の方法を説明するための図である。

図8において、プロセス管理部167は、計時部169から入力される時間情報に基づいて、各プロセスのスケジュール管理を行う。このスケジュール管理について、第四の実施形態において第一の実施形態のナノカーボン製造装置125（図1、図2）を用いる場合を例に、図9のフローチャートに沿って説明する。

まず、ポンプ制御部171は、真空ポンプ143を駆動させ、ナノカーボン回収チャンバ119およびこれに連通する製造チャンバ107を減圧排気する（S101）。一定時間減圧排気が行われたら、真空ポンプ143を  
15 停止し、不活性ガス制御部173は、不活性ガス供給部127から不活性ガスを製造チャンバ107内に一定量供給する（S102）。そして、レーザー光制御部175は、レーザー光源111から所定の強度のレーザー光103（図8では不図示）を照射する（S103）。

また、移動手段制御部177は、プレート保持部137を回転させ、ターゲット供給プレート135を所定の速度で移動させる（S104）。ステップ104は、図2（a）における、グラファイトターゲット139のp-q方向の移動に対応し、たとえばグラファイトターゲット139の表面におけるレーザー光103の照射位置が $p_1$ - $q_1$ 間で一往復するように、グラファイトターゲット139を移動させる。

25 そして、所定の時間が経過したら（S105のYes）、さらに、グラファイトターゲットが使い切られていなければ、（S106のNo）、移動手段制御部177はターゲット供給プレート135に掛合されたターゲット保持部153の位置を移動させ（S107）、ステップ104からの各ステッ

ブを繰り返す。ステップ107は、図2(a)における、グラファイトターゲット139の $p_1-p_n$ 方向の移動に対応し、たとえばレーザー光103の照射位置を $p_1$ から $p_2$ まで移動させる。

5 以上の操作を、グラファイトターゲット139を使い切るまで繰り返すことにより(S106のYes)、グラファイトターゲット139がすべて使用され、カーボンナノホーン集合体117の製造が終了する。

以上の各ステップが、プロセス管理部167によって管理される。

10 なお、図8に示したプロセス管理において、移動手段制御部177は、グラファイトターゲット139とレーザー光源111のうち一方を他方に対して相対的に移動させ、グラファイトターゲット139の表面におけるレーザー光103の照射位置を移動させればよい。たとえば、移動手段制御部177が、グラファイトターゲット139の表面にレーザー光103を照射するレーザー光源111の照射角度を調節する構成としてもよい。さらに、レーザー光制御部175がレーザー光103の出射光強度を変化させながら  
15 レーザー光103を照射する構成としてもよい。こうすることにより、グラファイトターゲット139に照射されるレーザー光103のパワー密度をより一層精密に調節することが可能となる。

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

20 たとえば、以上の実施形態においては、ナノカーボンとしてカーボンナノホーン集合体を製造する場合を例に説明したが、本実施形態に係るナノカーボン製造装置を用いて製造されるナノカーボンは、カーボンナノホーン集合体には限定されない。

たとえば、本実施形態に係るナノカーボン製造装置を用いて、カーボンナノチューブを製造することもできる。カーボンナノチューブを製造する場合、  
25 グラファイトターゲット139の表面におけるレーザー光103のパワー密度がほぼ一定、たとえば $50 \pm 10 \text{ kW/cm}^2$ となるようにレーザー光103の出力、スポット径、および照射角を調節することが好ましい。

また、グラファイトターゲット 139 には、触媒金属をたとえば 0.0001 wt % 以上 5 % 以下添加する。金属触媒として、たとえば Ni、Co などの金属を用いることができる。

5 本実施形態に係るナノカーボン製造装置を用いることにより、レーザー光 103 の照射位置にグラファイトターゲット 139 を連続的に送り出すことができるため、カーボンナノチューブの製造においてもこれを安定的に大量生産することが可能である。

10 また、図 1、図 3、図 4 および図 5 に示した装置では、レーザー光 103 の照射によって得られたすす状物質がナノカーボン回収チャンバ 119 に回収される構成となっているが、適当な基板上に堆積して回収することや、ダストバッグによる微粒子回収の方法によって回収することもできる。また、不活性ガスを反応容器内で流通させて、不活性ガスの流れによりすす状物質を回収することもできる。

15 また、図 1、図 3、図 4 および図 5 に示した装置では、レーザー光 103 の照射位置を一定とし、グラファイトターゲット 139 を移動させることによりこれらの相対位置を移動させたが、レーザー光源 111 を移動手段に保持させることにより、レーザー光 103 を移動させて相対位置を変化させてもよい。



## 請 求 の 範 囲

1. シート状または棒状のグラファイトターゲットを保持するターゲット保持手段と、

5 前記グラファイトターゲットの表面に光を照射する光源と、

前記ターゲット保持手段に保持された前記グラファイトターゲットと前記光源のうち一方を他方に対して相対的に移動させ、前記グラファイトターゲットの表面における前記光の照射位置を移動させる移動手段と、

10 前記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気を回収し、ナノカーボンを得る回収手段と、

を備えることを特徴とするナノカーボン製造装置。

2. 請求の範囲第1項に記載のナノカーボン製造装置において、前記移動手段は、前記グラファイトターゲットの表面の前記照射位置における前記光の照射角度を略一定にしながら前記光の照射位置を移動させるように構成されたことを特徴とするナノカーボン製造装置。

3. 請求の範囲第1項に記載のナノカーボン製造装置において、前記移動手段は、前記光が照射された箇所の前記グラファイトターゲットを消失させながら、前記光の照射位置を移動させるように構成されたことを特徴とするナノカーボン製造装置。

20 4. 請求の範囲第1項に記載のナノカーボン製造装置において、前記グラファイトターゲットの表面に照射される前記光のパワー密度が略一定となるように前記移動手段または前記光源の動作を制御する制御部をさらに有することを特徴とするナノカーボン製造装置。

25 5. 請求の範囲第1項に記載のナノカーボン製造装置において、前記移動手段は前記ターゲット保持手段に保持された前記グラファイトターゲットを並進移動させることを特徴とするナノカーボン製造装置。

6. 請求の範囲第1項に記載のナノカーボン製造装置において、一対のローラー間に無端ベルト状の前記グラファイトターゲットを架設し、前記移動

手段が前記ローラーを回転させることにより前記グラファイトターゲットを駆動するように構成されたことを特徴とするナノカーボン製造装置。

7. 請求の範囲第1項に記載のナノカーボン製造装置において、

前記グラファイトターゲットは回転体に巻回されたシート状のグラファイトターゲットであって、

前記移動手段は、前記回転体を回転駆動するとともに前記回転体から解放された前記グラファイトターゲットを前記光の照射位置の方向に押し出すように構成されたことを特徴とするナノカーボン製造装置。

8. 請求の範囲第1項に記載のナノカーボン製造装置において、前記ナノカーボンがカーボンナノホーン集合体であることを特徴とするナノカーボン製造装置。

9. シート状または棒状のグラファイトターゲットの表面に、光の照射位置を移動させながら光照射し、前記グラファイトターゲットから炭素蒸気を蒸発させる工程と、

前記炭素蒸気を回収し、ナノカーボンを得る工程と、を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

10. 請求の範囲第9項に記載のナノカーボンの製造方法において、前記グラファイトターゲットの表面への前記光の照射角度が略一定となるように前記光を照射する工程を含むことを特徴とするナノカーボンの製造方法。

11. 請求の範囲第9項に記載のナノカーボンの製造方法において、前記光が照射された箇所の前記グラファイトターゲットを消失させながら、前記グラファイトターゲットの表面における前記光の照射位置を移動させることを特徴とするナノカーボンの製造方法。

12. 請求の範囲第9項に記載のナノカーボンの製造方法において、前記ナノカーボンはカーボンナノホーン集合体であることを特徴とするナノカーボンの製造方法。

Fig.1

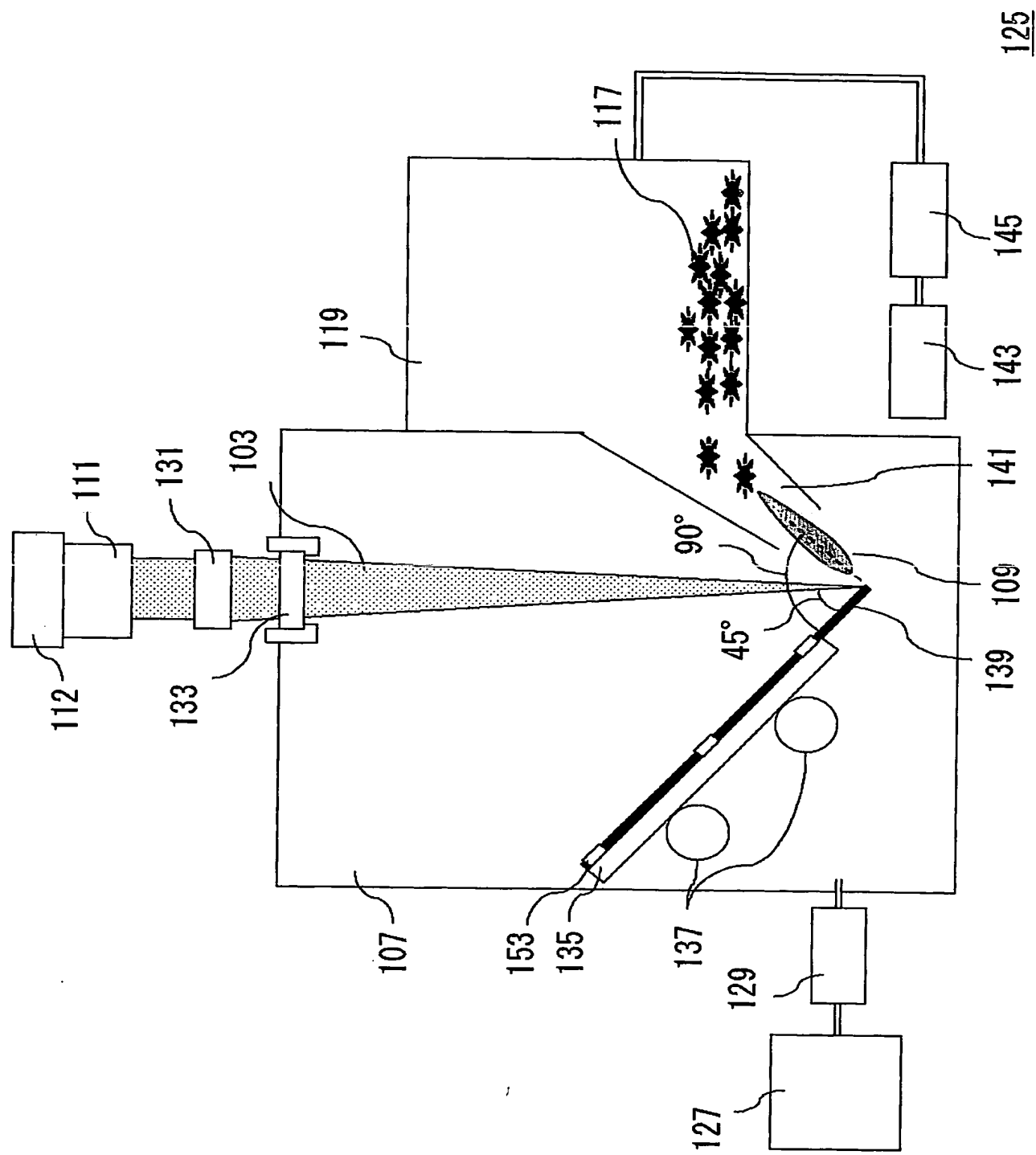


Fig.2

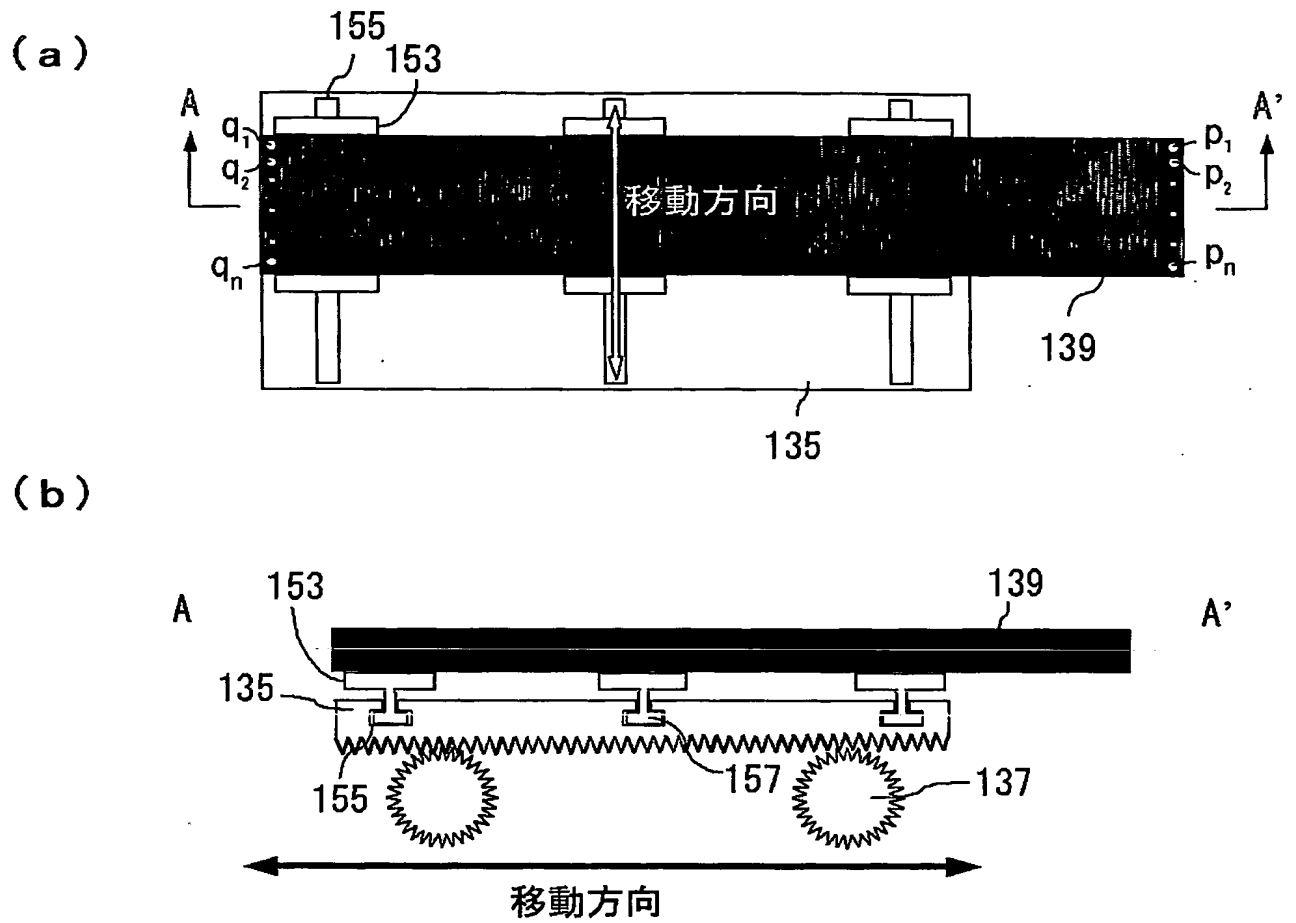
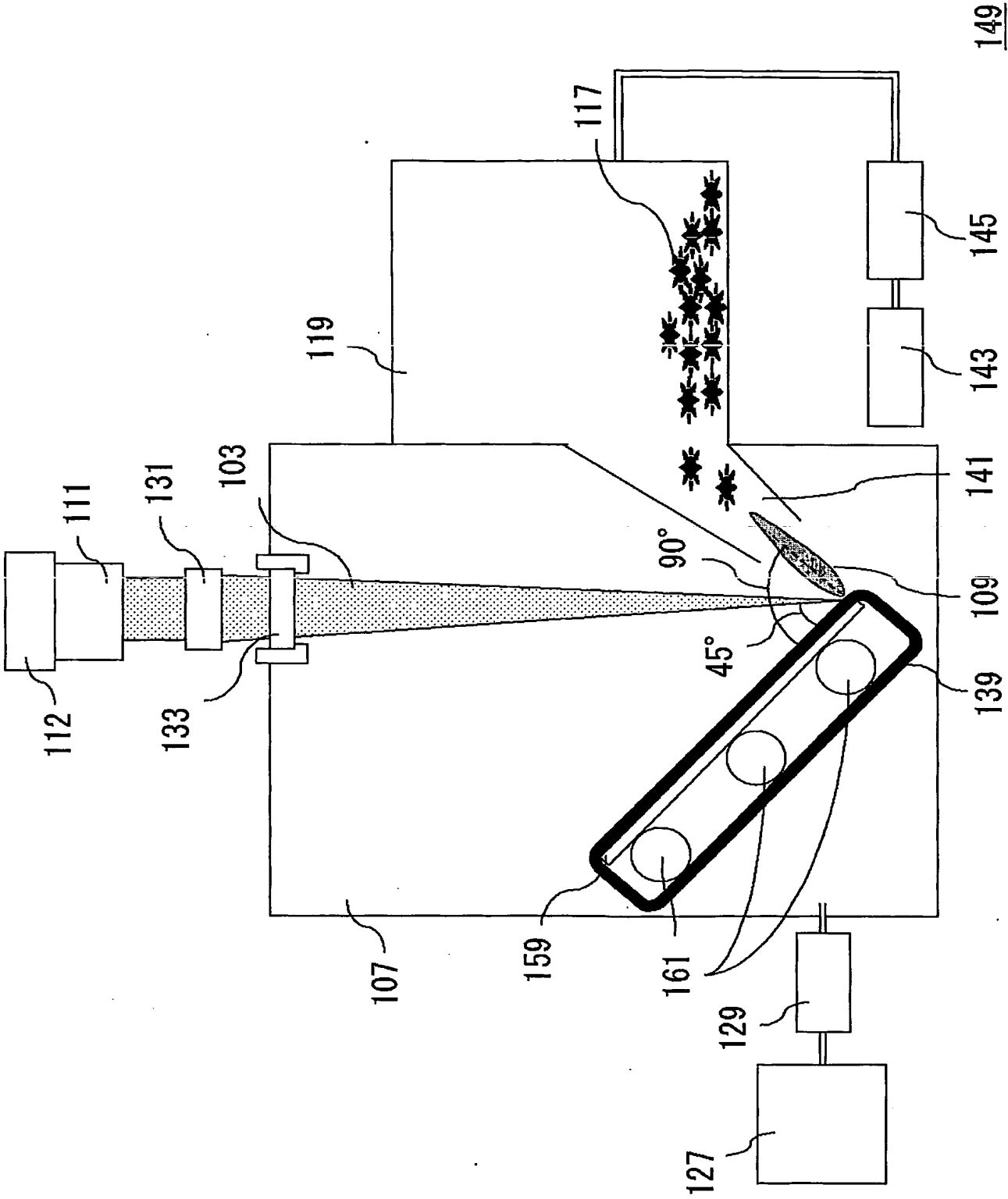


Fig.3



**Fig.4**

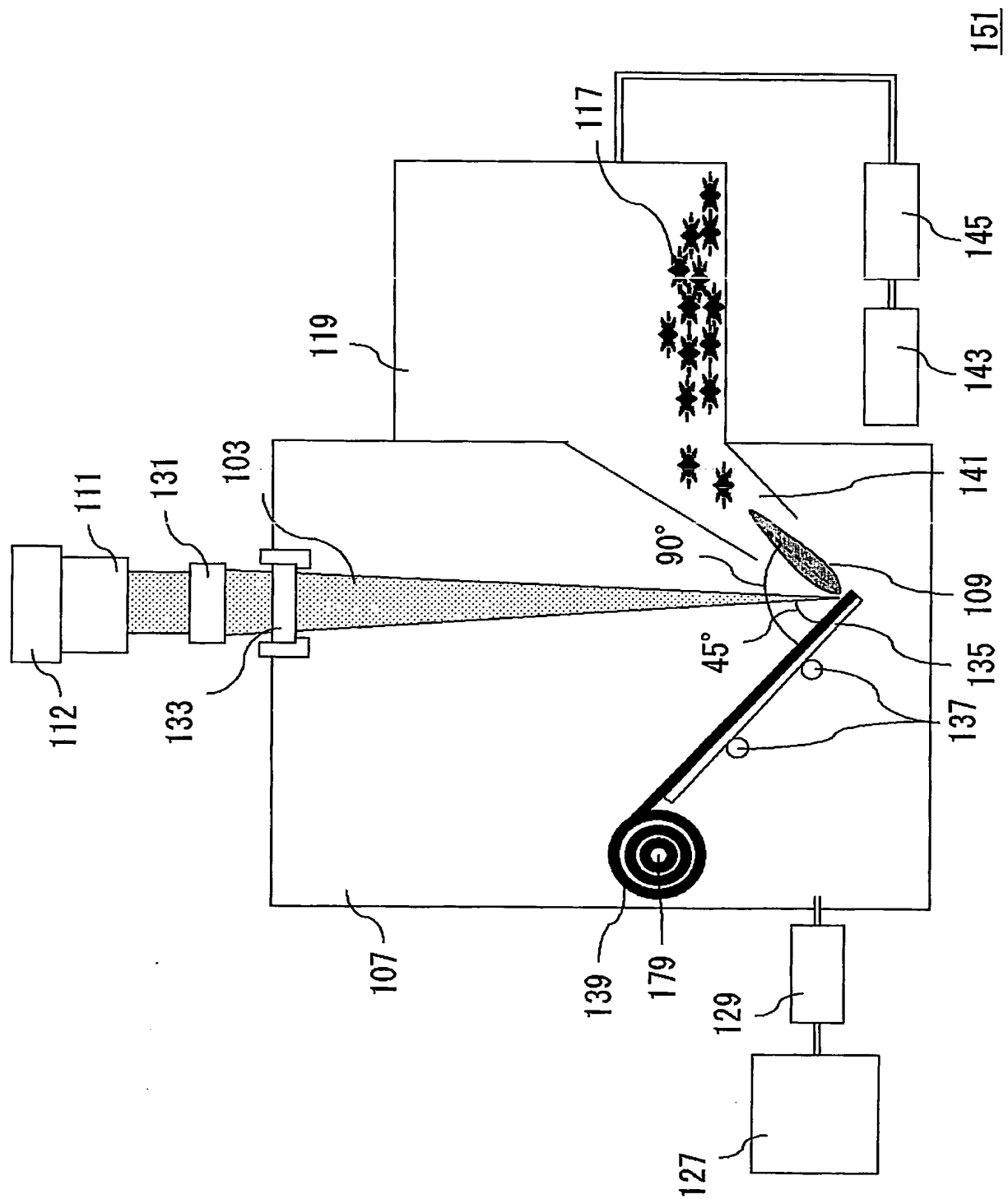


Fig.5

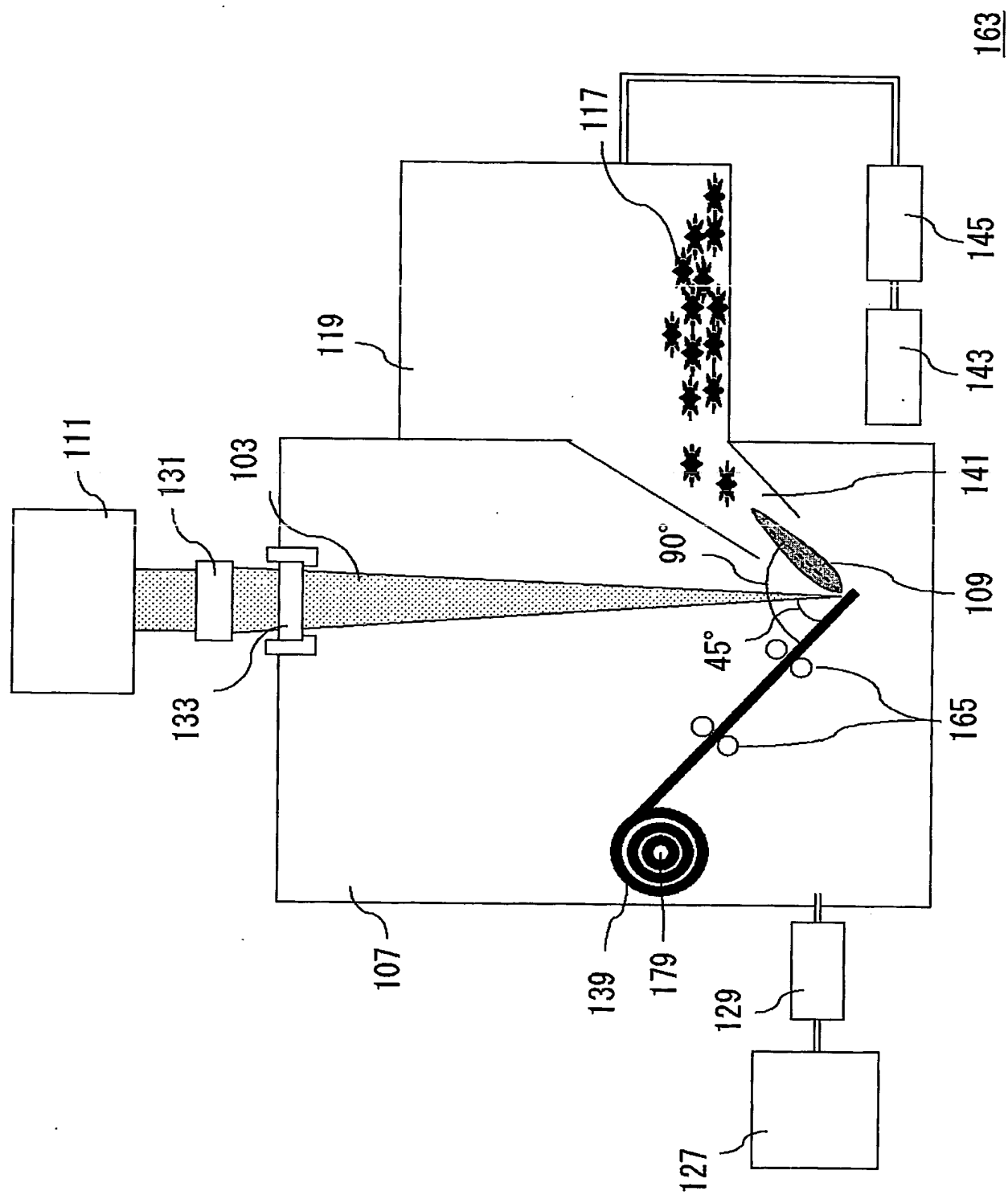
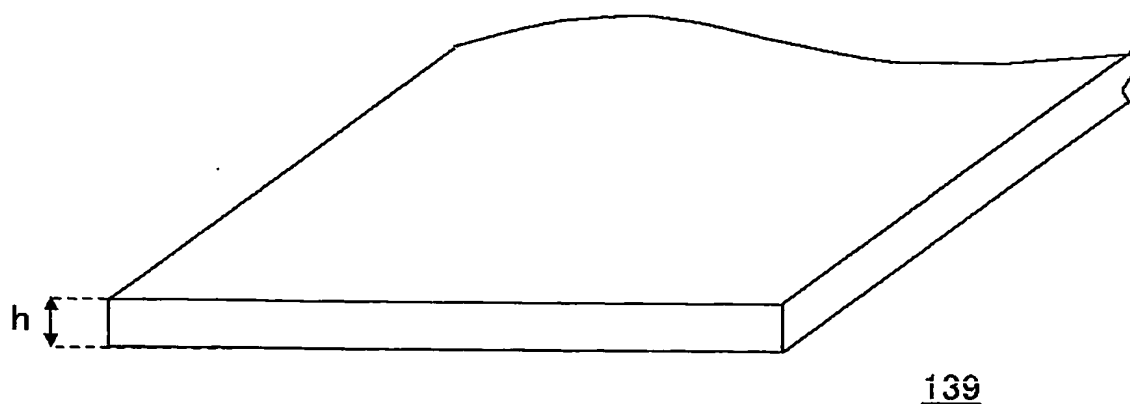


Fig.6

(a)



(b)

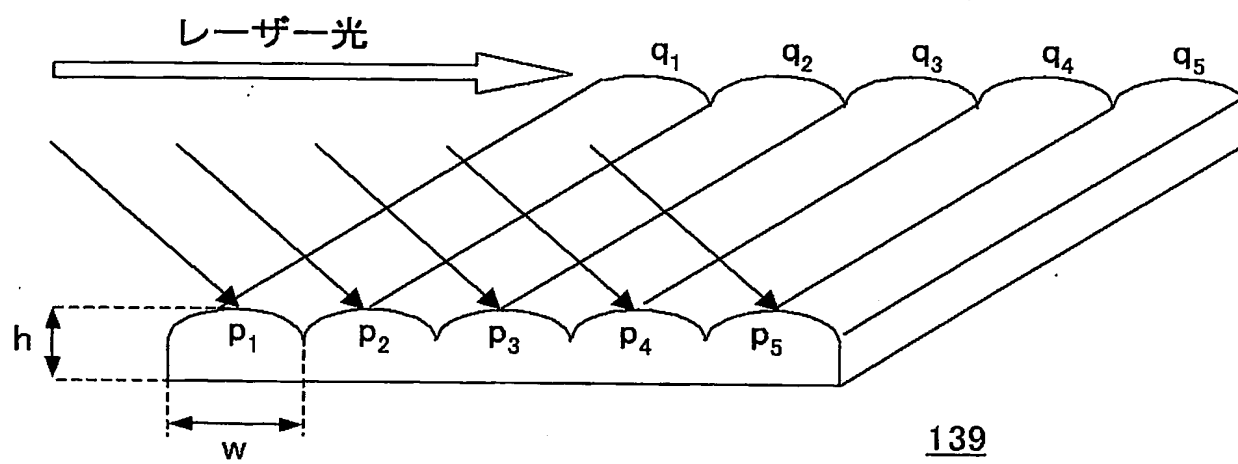
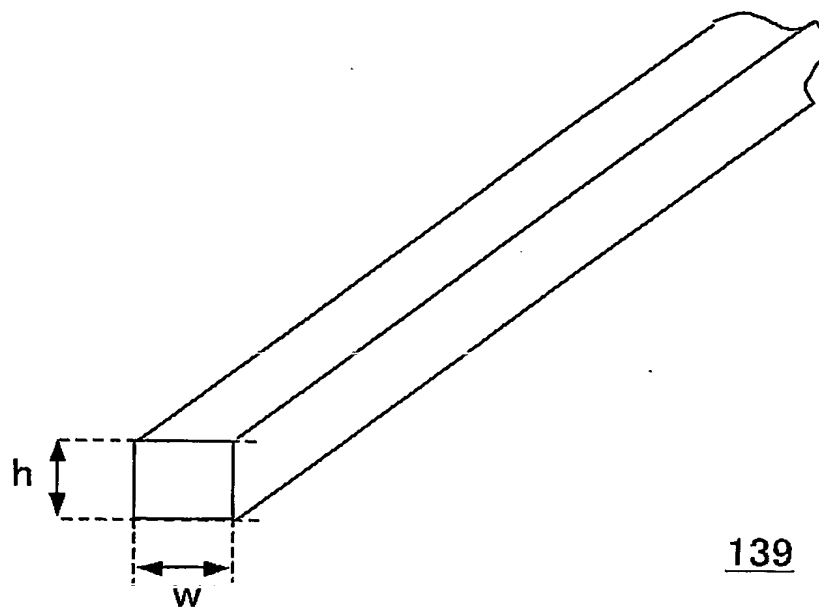




Fig.7

(a)



(b)

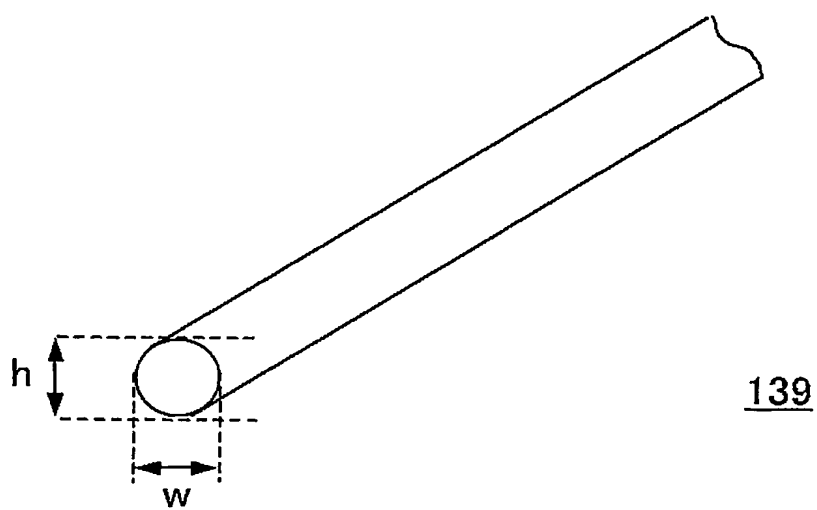


Fig.8

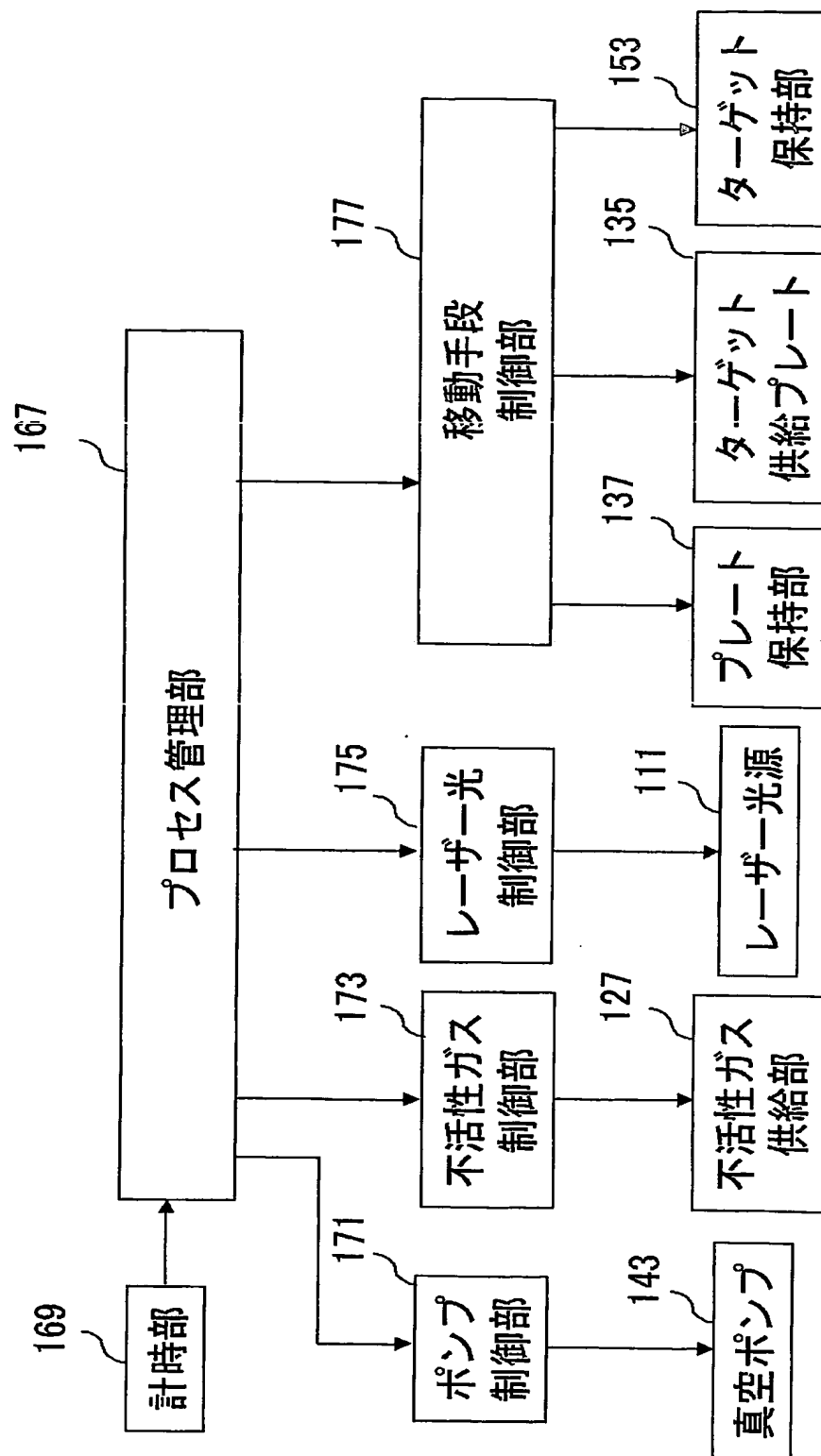


Fig.9

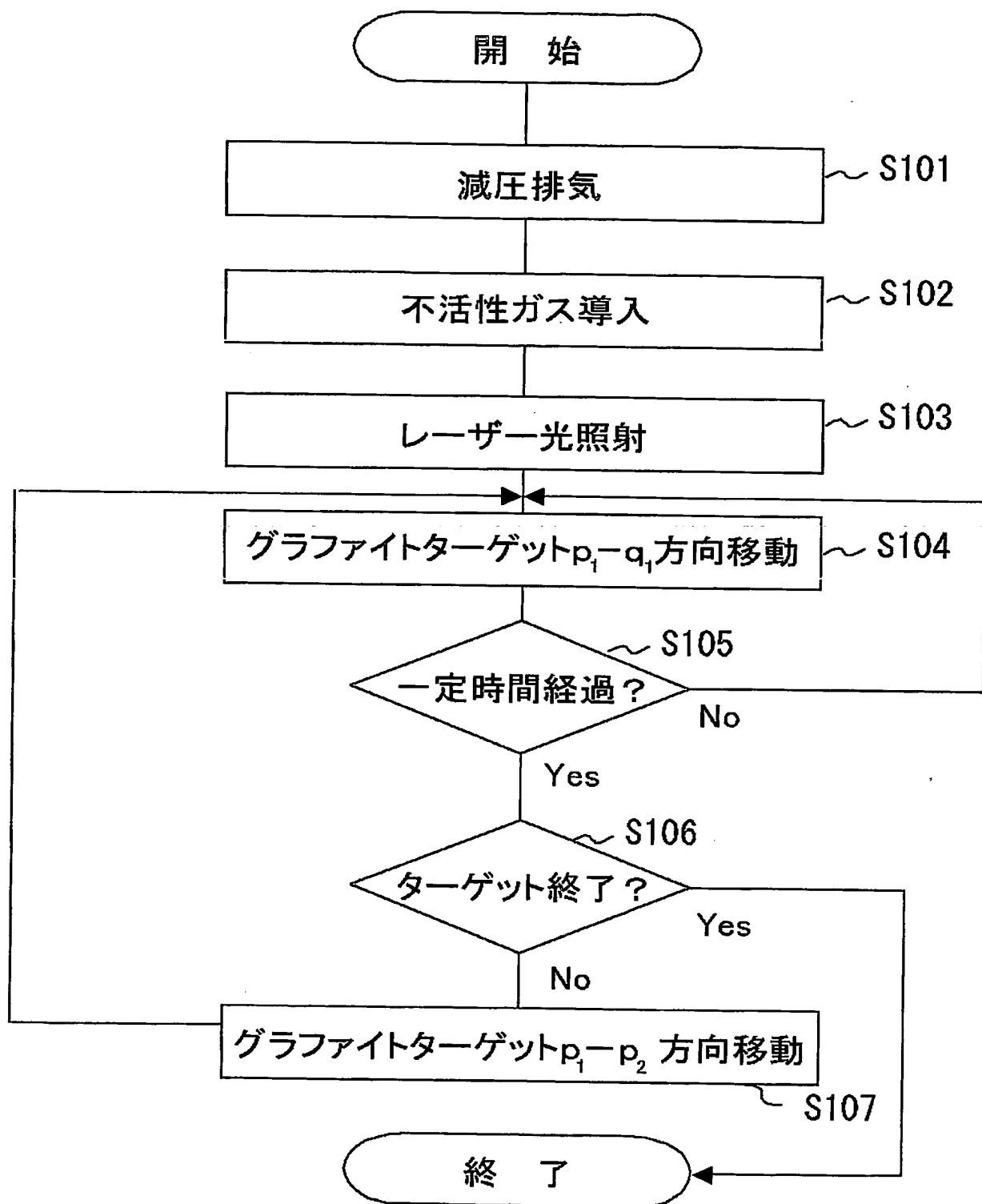
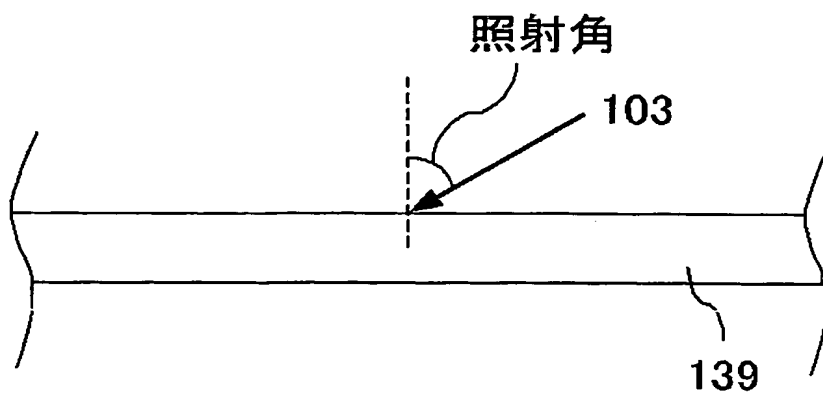
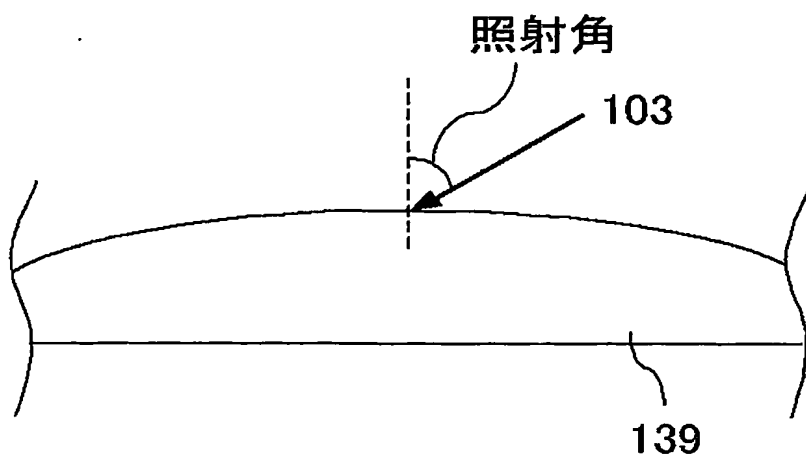


Fig.10

(a)



(b)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006048

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01B31/00-31/36, C23C14/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JSTP FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	S. IIJIMA et al., Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 13 August, 1999 (13.08.99), Vol.309, pages 165 to 170	1-12
Y	JP 2001-64004 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 March, 2001 (13.03.01), Par. Nos. [0017] to [0018] (Family: none)	1-12
Y	JP 62-224669 A (Mitsubishi Electric Corp.), 02 October, 1987 (02.10.87), Page 2, upper left column, line 14 to upper right column, line 17; lower right column, lines 4 to 6; Fig. 1 & GB 2189509 A & US 4816293 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 July, 2004 (06.07.04)

Date of mailing of the international search report  
20 July, 2004 (20.07.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006048

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-33237 A (Kobe Steel, Ltd.), 08 February, 1994 (08.02.94), Par. Nos. [0006], [0014]; Fig. 2 (Family: none)	6
Y	JP 8-268705 A (Toho Tenakku Kabushiki Kaisha), 15 October, 1996 (15.10.96), Par. Nos. [0042] to [0048]; Fig. 1 (Family: none)	7

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2004/006048

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01B31/00-31/36、C23C14/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	S.IIJIMA et al, Nano-aggregates of single-walled graphitic carbon nano-horns, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 1999.08.13, vol 309, p.165-170	1-12
Y	JP 2001-64004 A (科学技術振興事業団) 2001.03.13 [0017]-[0018], (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 62-224669 A (三菱電機株式会社) 1987.10.02 第2頁左上欄第14行-同頁右上欄第17行, 第2頁右下欄第4-6行, 第1図, & GB 2189509 A, & US 4816293 A	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.07.2004

国際調査報告の発送日

20.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4 G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-33237 A (株式会社神戸製鋼所) 1994.02.08 [0006], [0014], 図2, (ファミリーなし)	6
Y	JP 8-268705 A (東邦テナック株式会社) 1996.10.15 [0042]-[0048], 図1, (ファミリーなし)	7